

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-342665

(43) 公開日 平成6年(1994)12月13日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 8/02		P 9444-4K		
B 0 1 J 47/12		C		
C 0 8 J 5/22	1 0 1	9267-4F		
H 0 1 M 8/10		9444-4K		

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平6-47460

(22) 出願日 平成6年(1994)3月17日

(31) 優先権主張番号 特願平5-58932

(32) 優先日 平5(1993)3月18日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 野秋 康秀

宮城県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成

工業株式会社内

(72) 発明者 岡本 三郎

宮城県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成

工業株式会社内

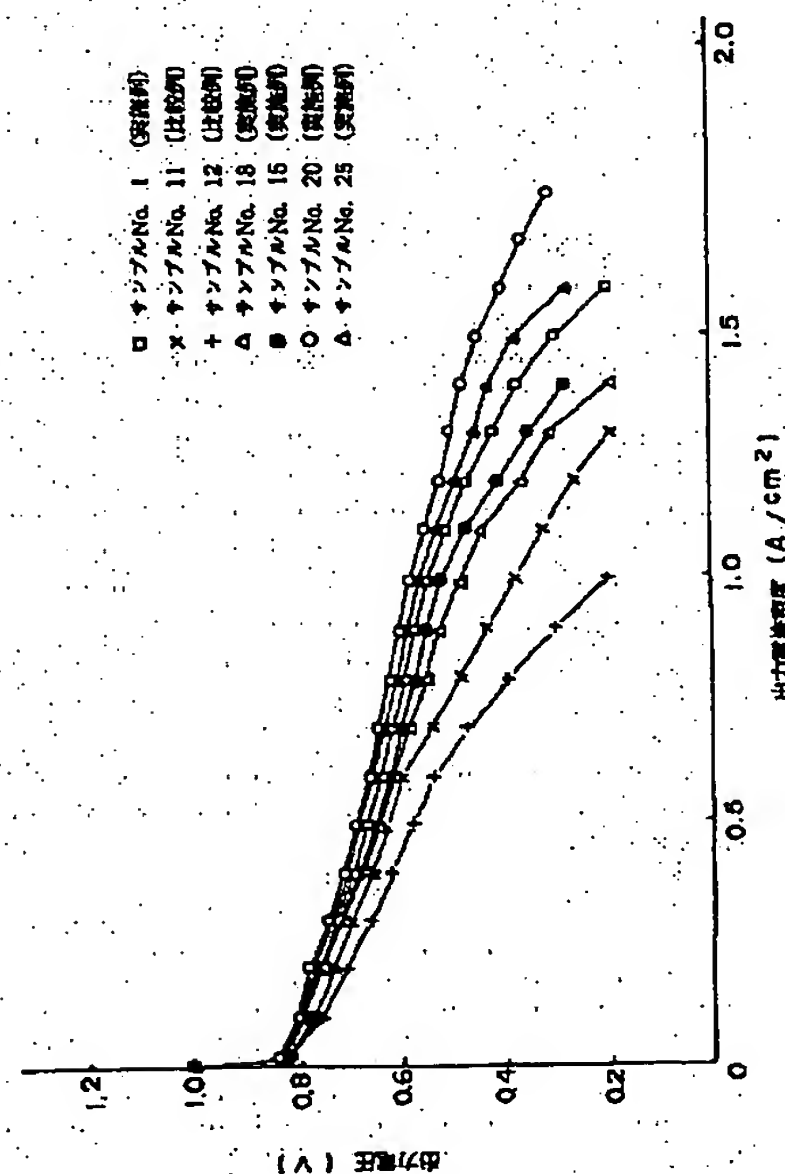
(74) 代理人 弁理士 森 哲也 (外1名)

(54) 【発明の名称】 プロトン交換膜型燃料電池用イオン交換膜

(57) 【要約】

【目的】 固体高分子電解質かつ隔膜としてプロトン交換膜型燃料電池を構成するイオン交換膜において、隔膜としての特性に優れながら、電解質としての性能も損なわない燃料電池に適したイオン交換膜を提供する。

【構成】 イオン交換膜の分子構造を特定するとともに、その25℃における電気伝導度を $0.11 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ~ $0.30 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ に、40℃における水素ガス透過係数を $9.0 \times 10^{-9} \text{cc} \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg})$ ~ $24.0 \times 10^{-9} \text{cc} \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg})$ 、40℃における酸素ガス透過係数を $5.0 \times 10^{-9} \text{cc} \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg})$ ~ $11.0 \times 10^{-9} \text{cc} \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg})$ 、含水率が100重量% ~ 250重量%にそれぞれ限定する。



1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 プロトン交換膜型燃料電池の固体電解質隔膜を構成するイオン交換膜であって、このイオン交換膜が下記(1)式で示される繰り返し単位を有するフッ素系重合体材料からなるとともに25℃での電気伝導度が $0.11\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}\sim 0.30\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ であり、40℃における水素ガス透過係数が $9.0\times 10^{-9}\text{cc}\cdot\text{cm}/(\text{cm}^2\cdot\text{sec}\cdot\text{cmHg})\sim 24.0\times 10^{-9}\text{cc}\cdot\text{cm}/$ *

$$-\{(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_L-(\text{CF}_2-\text{CF})_m\}-$$

*($\text{cm}^2\cdot\text{sec}\cdot\text{cmHg}$)であり、40℃における酸素ガス透過係数が $5.0\times 10^{-9}\text{cc}\cdot\text{cm}/(\text{cm}^2\cdot\text{sec}\cdot\text{cmHg})\sim 11.0\times 10^{-9}\text{cc}\cdot\text{cm}/(\text{cm}^2\cdot\text{sec}\cdot\text{cmHg})$ であり、含水率が100重量%を超えて250重量%に及ぶことを特徴とするプロトン交換膜型燃料電池用イオン交換膜。

【化1】

CF₃

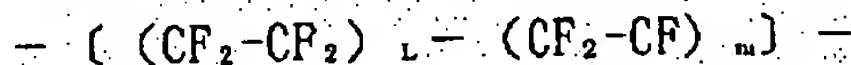
(式中x=0、1または2；y=2または3；L/m=0~10の正数)

【請求項2】 含水率が107重量%~250重量%の範囲であることを特徴とする請求項1記載のプロトン交換膜型燃料電池用イオン交換膜。

【請求項3】 当量重量が1100g/eq~700g/eqの範囲であることを特徴とする請求項1または2記載のプロトン交換膜型燃料電池用イオン交換膜。

【請求項4】 厚みが50μm~500μmの範囲であることを特徴とする請求項1または2記載のプロトン交換膜型燃料電池用イオン交換膜。

【請求項5】 水又は水に可溶な有機溶剤により100℃以上で膨潤処理されていることを特徴とする請求項1または2記載のプロトン交換膜型燃料電池用イオン交換膜※30

CF₃

(式中x=1または2；y=2または3；L/m=0~10の正数)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、プロトン交換膜型燃料電池の電解質且つ隔膜として使用されるイオン交換膜に関するものであり、特に電解質且つ隔膜として性能が優れたイオン交換膜に関する。

【0002】

【従来の技術】 燃料電池は、電池内で水素やメタノール等の燃料を電気化学的に酸化することにより、燃料の化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換して取り出す

※膜。

【請求項6】 プロトン交換膜型燃料電池の固体電解質隔膜を構成するイオン交換膜において、このイオン交換膜が下記(2)式で示される繰り返し単位を有するフッ素系重合体材料からなり、25℃での電気伝導度が $0.11\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}\sim 0.30\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ であり、40℃における水素ガス透過係数が $9.0\times 10^{-9}\text{cc}\cdot\text{cm}/(\text{cm}^2\cdot\text{sec}\cdot\text{cmHg})\sim 24.0\times 10^{-9}\text{cc}\cdot\text{cm}/(\text{cm}^2\cdot\text{sec}\cdot\text{cmHg})$ であり、40℃における酸素ガス透過係数が $5.0\times 10^{-9}\text{cc}\cdot\text{cm}/(\text{cm}^2\cdot\text{sec}\cdot\text{cmHg})\sim 11.0\times 10^{-9}\text{cc}\cdot\text{cm}/(\text{cm}^2\cdot\text{sec}\cdot\text{cmHg})$ であり、含水率が40重量%から100重量%であることを特徴とするプロトン交換膜型燃料電池用イオン交換膜。

【化2】

ものであり、近年クリーンな電気エネルギー供給源として注目されている。このような燃料電池は、用いる電解質の種類によって、リン酸型、溶融炭酸塩型、固体酸化物型、及び固体高分子電解質型等に分類される。このうち、陽イオン交換膜を電解質として用いる固体高分子電解質型燃料電池は、プロトン交換膜型燃料電池と呼ばれ、作動温度が100℃以下と低くてもそのエネルギー密度が高いことから、移動用の電源、例えば電気自動車の電源や簡易補助電源として期待されている。

【0003】 ここで、プロトン交換膜型燃料電池は、イオン交換膜と、その両面に接合された一対のガス拡散電極とで構成され、各ガス拡散電極の少なくともイオン交

換膜側には触媒が担持してある。そして、一方のガス拡散電極に燃料（例えば水素）を、他方のガス拡散電極間に酸化剤（例えば酸素や空気等）をそれぞれ供給し、両ガス拡散電極間に外部負荷回路を接続することにより、電池として作用するものである。

【0004】即ち、一方のガス拡散電極においては、燃料の酸化によりプロトン（水素イオン）と電子とが生じ、このプロトンはイオン交換膜内を伝導して他方のガス拡散電極に移動し、ここでプロトンと酸化剤中の酸素とが反応して水を生成する。この時、一方のガス拡散電極で生じた電子が、外部負荷回路を移動して他方のガス拡散電極へと移動することにより電気エネルギーが得られる。

【0005】このように、プロトン交換膜型燃料電池において、イオン交換膜はプロトンを伝導するための電解質として作用するものであるが、また、イオン交換膜の両面にはガス拡散電極が接合されており、イオン交換膜と電極とは実質的に一体構造になっている。そのため、このイオン交換膜は、プロトン交換膜型燃料電池において、加圧下であっても燃料と酸化剤とを直接混合させないための隔膜としての役割も有する。

【0006】このようなプロトン交換膜型燃料電池用のイオン交換膜には、電解質として、電気抵抗が小さいこと、イオン交換膜内の水分の移動が速いこと、電気抵抗を低く保持するために保水性が高いこと、電極へ酸素ガス・水素ガスを十分な速度で供給できるガス透過性を有することが要求されるが、隔膜としての役割を考慮すると、これに加えて、過剰なガス透過性を有しないこと、長期の使用に対する化学的な安定性に優れていること、及び物理的な強度が強いこと等も要求される。

【0007】従来のプロトン交換膜型燃料電池に使用されているイオン交換膜としては、例えば、ポリマー主鎖がフッ素樹脂であり、イオン交換基としてスルホン酸基を備えたデュポン社製の「ナフィオン（登録商標）」等が使用されている。しかしながら、プロトン交換膜型燃料電池に対する高性能化の要望は、近年、益々高まっており、従来のプロトン交換膜型燃料電池に使用されているイオン交換膜では対応できなくなっている。すなわち、前述の「ナフィオン（登録商標）」等の従来のイオン交換膜は、化学的な耐久性や安定性には優れているが、電気抵抗が高く、十分な出力が得られず保水性も不十分で、イオン交換膜の乾燥が生じてプロトン伝導性が低下したり、電極触媒での燃料ガスや酸化剤のガスの反応が阻害されたりする傾向もあった。

【0008】具体的には、高電流密度で使用すると、イオン交換膜が有する電気抵抗によるエネルギーロスが大きくなったり、使用中に発生する熱でイオン交換膜内の

水分が蒸発して減少することにより、電気抵抗が高くなる場合もあった。公表特許公報昭62-500759号には、当量重量が1000g/eq以下で物理的強度が強い燃料電池用隔膜を開示している。確かに、このイオン交換膜は110℃以上の高温においても比較的強度の優れた膜ではあるが、100℃以下で燃料電池として作動させる場合の燃料電池用のイオン交換膜としては、最適なものとは言えなかった。

【0009】特開平4-366137号には、当量重量が700g/eq～1000g/eqで含水率35重量%～100重量%のイオン交換膜が開示されている。このイオン交換膜については、ある程度の含水率を有してはいるが、特に1atm程度の低圧や酸素源として空気を用いるような場合においては、まだ燃料電池用イオン交換膜として最適なものとは言えなかった。

【0010】

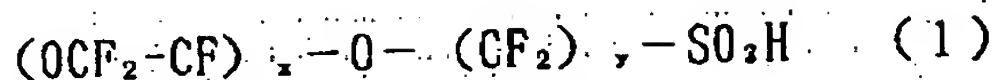
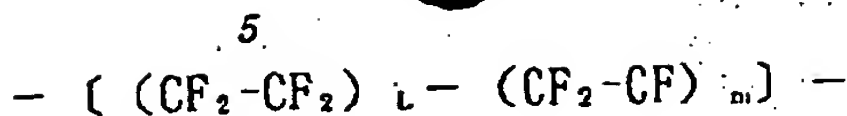
【発明が解決しようとする課題】このようにいずれのイオン交換膜も、燃料電池に用いるには、隔膜として必要な性能と電解質として必要な性能とを兼ね備えたものとは言えなかった。本発明は、このような従来技術の問題点に着目してなされたものであり、電解質且つ隔膜としてプロトン交換膜型燃料電池を構成するイオン交換膜において、その分子構造を特定するとともに、電気伝導度、ガス透過係数、及び含水率を的切な範囲内に限定することにより、隔膜としての特性に優れながら、且つ電解質としての性能も優れたイオン交換膜を提供し、これが組み込まれて構成されるプロトン交換膜型燃料電池の出力性能を、長期にわたり高く保持できるようにすることを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明のプロトン交換膜型燃料電池用イオン交換膜は、電解質且つ隔膜としてプロトン交換膜型燃料電池を構成するイオン交換膜において、このイオン交換膜が、下記（1）式で示される繰り返し単位を有するフッ素系重合体材料からなるとともに、25℃での電気伝導度が $0.11\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}\sim 0.30\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ であり、40℃での水素ガス透過係数が $9.0\times 10^{-9}\text{cc}\cdot\text{cm}/(\text{cm}^2\cdot\text{sec}\cdot\text{cmHg})\sim 24.0\times 10^{-9}\text{cc}\cdot\text{cm}/(\text{cm}^2\cdot\text{sec}\cdot\text{cmHg})$ であり、40℃での酸素ガス透過係数が $5.0\times 10^{-9}\text{cc}\cdot\text{cm}/(\text{cm}^2\cdot\text{sec}\cdot\text{cmHg})\sim 11.0\times 10^{-9}\text{cc}\cdot\text{cm}/(\text{cm}^2\cdot\text{sec}\cdot\text{cmHg})$ であり、含水率が40重量%～250重量%（ $x=1$ または2の場合）であり、特に100重量%を越え250重量%に及ぶことを特徴とするものである。

【0012】

【化3】

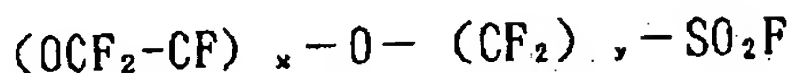
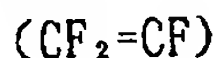
CF₃

【0013】(式中x=0、1または2；y=2または3；L/m=0~10の正数)

また、この前駆対となるポリマーは従来公知の手段により合成可能なものである。例えば、下式により示されるモノマーを、溶媒に溶かした後、テトラフルオロエチレンのガスと反応させ重合する方法や、水中にモノマーを界面活性剤とともに仕込み、乳化させてテトラフルオロエチレンのガスと反応させる方法等がある。

【0014】

【化4】

CF₃

【0015】(式中x=0、1または2；y=2または3)

このようなモノマーとテトラフルオロエチレンとの反応量の割合により当量重量を決めることができる。ここでx、yの値は整数である。また、L、m、L/mは、当量重量により異なり、共重合体中のテトラフルオロエチレンに由来する部分と、上記のモノマーに由来する部分との平均的な存在割合を示すものがL/mであり、各部分の比を示すものがLとmである。したがって、これらの値は、 $0 < L/m \leq 10$ となり、小数も含まれる。又、L/mは、当量重量を測定することによっても計算できる。ここで言うイオン交換膜の当量重量とは、1eqの交換基を持つ乾燥イオン交換樹脂の重量(g)を示している。

【0016】また本発明のイオン交換膜は、25℃での電気伝導度、40℃での水素ガス透過係数と酸素ガス透過係数、及び含水率が前記の範囲であることを特徴とするものである。本発明者等は、各種のイオン交換膜の物性を調査し、燃料電池の出力特性と比較した。その結果、ある特定なポリマー構造を持つイオン交換膜において、電気伝導性、ガス透過性、含水率等のある範囲に調整することにより、驚いたことに1atm、55℃の条件下でも、高い出力電流が得られることを見だし本発明を完成させたものである。燃料電池は、作動圧力が高

いほど高出力が得られるが、1atm~2atm程度の低圧力や酸素源として空気を用いる場合は、出力が大幅に低下する傾向にある。本発明のイオン交換膜はそのような欠点を改善できたばかりでなく、5atm以上の加圧下で燃料電池作動をする場合でも出力向上を図ることができる。

【0017】このような物性の限定は、本発明のイオン交換膜が、プロトン交換膜型燃料電池における隔膜として優れたものであるとともに、電解質としても優れたものとなるように設定されたものであり、本発明者等による検討の結果見いだされたものである。本発明のイオン交換膜における前記各特性の数値限定理由は、以下のようである。

『25℃における電気伝導度：0.11~0.30Ω⁻¹・cm⁻¹』

プロトン交換膜型燃料電池用イオン交換膜は、電気伝導度が高い程電気抵抗は低くなるため、電気伝導度が高い程電解質としても性能は高いものとなる。そして、25℃におけるイオン交換膜の電気伝導度が0.10Ω⁻¹・cm⁻¹以下であると、燃料電池としての出力性能が著しく低下する場合が多いため、0.11Ω⁻¹・cm⁻¹以上、好ましくは0.18Ω⁻¹・cm⁻¹以上、更に好ましくは0.2Ω⁻¹・cm⁻¹以上とする。

【0018】これに対して、イオン交換膜の電気伝導度をあまり大きくすると、膜の強度が低下するという不都合が生じる。そして、25℃におけるイオン交換膜の電気伝導度が0.3Ω⁻¹・cm⁻¹以下、好ましくは0.27Ω⁻¹・cm⁻¹以下であると、イオン交換膜の強度がそれほど低下しないことが、本発明者等の検討により分かった。

『40℃における水素ガス透過係数：9.0×10⁻⁹~24.0×10⁻⁹cc・cm/(cm²・sec・cmHg)』と『40℃における酸素ガス透過係数：5.0×10⁻⁹~11.0×10⁻⁹cc・cm/(cm²・sec・cmHg)』

イオン交換膜の隔膜としての性能を考慮すると、イオン交換膜のガス透過係数が高すぎることは好ましくなく、例えば酸素極へ水素ガスが大量に拡散してくれば、酸素の還元反応の他に水素の酸化反応が同時に起こり、燃料電池出力が低下することになり、過度に高い場合には爆発の危険もある。

【0019】そして本発明者等の検討により、40℃における水素ガス透過係数は24.0×10⁻⁹cc・cm/(cm

7

$\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$) 以下であり、 40°C における酸素ガス透過係数が $11.0 \times 10^{-9} \text{cc} \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg})$ 以下であると、特に大きな問題は生じない。一方、イオン交換膜はガス拡散電極に密着して接合されているために、電極へのガス供給にも大きな影響を与える。もしガス透過性が著しく小さいと、電極へのガス供給が阻害され電極反応が進まなくなり、燃料電池の出力が大幅に低下する傾向もある。このため、電極触媒へのガスの供給が不足すると言った悪影響をも避けることが必要である。

【0020】本発明の場合、水素ガス透過係数の下限としては、 40°C において $9.0 \times 10^{-9} \text{cc} \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg})$ 以上であれば、このようなことが生じないので好ましく、 $11.0 \times 10^{-9} \text{cc} \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg})$ 以上がより好ましく、 $13.5 \times 10^{-9} \text{cc} \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg})$ 以上が最も好ましいことが分かった。酸素ガスの場合も同様の理由で下限としては、透過係数が 40°C において $5.0 \times 10^{-9} \text{cc} \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg})$ 以上であれば同様に好ましく、更に $7.0 \times 10^{-9} \text{cc} \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg})$ 以上である。

『含水率40重量%~100重量%』と『100重量%を越え250重量%に及ぶ含水率』

イオン交換膜の含水率が低すぎると酸素や水素の圧力が低い場合や酸素源として空気を用いた場合に出力電圧が低下し、高電流密度や高出力が維持できない。また、運転条件のわずかな変化によって電気伝導度やガス透過係数が変わり好ましくない。従って、含水率を40重量%以上、好ましくは100重量%を超え、さらに好ましくは107重量%以上、さらにより好ましくは125重量%以上とする

このような含水率にすることにより、燃料電池に用いた時に、高電流密度や低圧力、酸素源として空気を用いる等においても出力電圧の低下が少なく、高出力が維持できる効果がある。この理由としては、含水率がある程度高く、ポリマーの構造が適切なイオン交換膜を選択するとイオン交換膜内の水分の移動がしやすくなり、電極界面での水分の不足が生じないためと推定される。

【0021】しかし含水率が250%以上にも達すると、膜の強度が弱くなり、酸素ガスや水素ガスのイオン交換膜を透過する量が急激に増大するが、電気伝導性はあまり高くない傾向もあった。又、前述のように、 40°C における水素ガス透過係数を $24.0 \times 10^{-9} \text{cc} \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg})$ 以下、 40°C における酸素ガス透過係数を $11.0 \times 10^{-9} \text{cc} \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg})$ 以下にすることも必要である。そして、本発明者等の検討の結果、このような欠点が生じないための含水率としては、250%以下が適当であることが分かった。

【0022】特に、前記式(1)において $x=0$ では、含水率が100重量%以下であると、電気伝導が大きく

8

ても、特に空気等を酸化剤のガスとし、水素を燃料ガスとして、 1 atm で燃料電池作動させた場合、出力が低くなるので好ましくない。この理由は、電気伝導度やガス透過係数、含水率だけでは説明しにくく、電極触媒界面での電極反応に、例えば、膜内で水分の移動がしにくい等のイオン交換膜の分子構造に由来する何らかの影響があるものと推定している。

【0023】また、 $x=0$ の場合と $x=1$ または2の場合で比較すると、同一の当量重量であれば、ポリマー分子の側鎖の長さが $x=0$ の方が短いため親水性イオンクラスタのサイズが小さくなる。そのため含水率も $x=1$ または2のものより低く、電気伝導度やガスの透過量もやや小さくなる傾向があると推定される。したがって、特に $x=0$ の場合は、適当な膨潤処理によりイオン交換膜の含水率を100%を越えて107%以上になるように調整し、電気伝導度やガスの透過を高めておく必要がある。なお、 $x=3$ 以上の場合では製造コストが高くなる傾向があるだけでなく、当量重量が大きくなりすぎて電気伝導性の面でも不利になると考えられる。

【0024】又、安定した燃料電池出力を得ようとすれば、運転条件のわずかな変化によって電気伝導度やガス透過係数が変わることは好ましくなく、イオン交換膜が保有する水分の絶対量が多く、イオン交換膜が乾燥状態になりやすく、ガス透過係数や電気伝導度も比較的变化が少なくなる領域である含水率100%を超えることが最も好ましいと考えられる。

【0025】本発明においては、イオン交換膜の当量重量としては特に限定されないが、 $1100 \text{ g/eq} \sim 7000 \text{ g/eq}$ が適当であり、更に好ましくは $1080 \text{ g/eq} \sim 8000 \text{ g/eq}$ の範囲である。当量重量が大きいと、膜の含水率を高めようとしてもイオン交換基の密度が低いため、ある一定以上の含水率にするのは困難であり、電気伝導性も劣るので不利である。又当量重量が低いと、膜として製造する際、成膜性が悪く均質なものが得られにくく、膜状物に加工できても、膜の強度が小さすぎる難点がある。

【0026】かくして本発明の隔膜においては、ある好ましいポリマー構造を持ち、酸素及び水素のガス透過率を最適な範囲に設定し、含水率を高め且つ電気伝導度も高めてあるので、ガス圧力が低い場合や酸素源として空気を用いても保水性にすぐれた高性能な燃料電池用隔膜として、長期にわたり高出力な燃料電池を形成できる。

【0027】イオン交換膜の電気伝導度、水素ガス透過係数、酸素ガス透過係数及び含水率を前記本発明の範囲とするイオン交換膜を得るための方法としては、公知の膨潤させたイオン交換膜を得る方法が適用できる。この場合膨潤させるにあたっては、例えば前駆体の膜をイオン交換基導入と同時に膨潤処理する方法や、イオン交換基が導入されたイオン交換膜を水または水に可溶な有機溶媒中で膨潤処理する方法がある。

【0028】具体的には、イオン交換基を導入していないスルホン酸基前駆体を含む膜にイオン交換基を導入する際に、膨潤用の水溶性の有機溶剤を混合した処理液によりイオン交換基導入と膨潤処理を同時に実施する方法や、水を入れたオートクレーブ内にイオン交換膜を浸漬し100℃以上の温度で、大気圧以上に加圧して膨潤させる方法があり、特に、グリコール類、アミン類、アルコール類等の水に可溶な有機溶媒としてエチレングリコール、ポリエチレングリコール、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン等に、イオン交換基が導入されて、酸型或いはそれ以外のナトリウムやリチウム等の塩型になっているイオン交換膜を浸漬して100℃以上好ましくは120℃以上で熱処理して膨潤させると、イオン交換膜の膨潤が調整しやすく好ましい。このようにして得たイオン交換膜を必要に応じて、硫酸等の水溶液に浸し、プロトン型に変換し、含水させる。このようにして、目的とするイオン交換膜が得られる。

【0029】また、高温で膨潤処理すると、イオン交換膜の含水率が、膨潤処理以前の状態に戻りにくく、燃料電池として作動させても含水率が維持されるので、燃料電池用のイオン交換膜として用いるには都合がよい。なお、イオン交換膜の電気抵抗を下げる為には、イオン交換膜の厚みを薄くすることも考えられる。しかし現状では、あまり薄いイオン交換膜では破損しやすく、ガスの透過量も大きくなるばかりでなく、イオン交換膜自体の製作も難しいのが実状である。また、イオン交換膜内に含まれる水の絶対量も少なくなるため、燃料電池内に組み込んでも、イオン交換膜が乾燥しやすく、高性能を長時間維持することができなくなる場合も考えられる。従って、通常では50μm～500μmの範囲のイオン交換膜が使われている。本発明の場合も同様に50μm～500μmの範囲のものが支障なく使用できる。

【0030】このようなイオン交換膜を用いて、プロトン交換膜型燃料電池を構成するには、ガス拡散電極とイオン交換膜の接合体と燃料電池セル枠、ガス供給装置等が用いられる。ガス拡散電極は、触媒金属の微粒子を担持した導電剤により構成されるものであり、必要に応じて撥水剤が含まれる。ガス拡散電極に担持される触媒としては、水素の酸化反応および酸素の還元反応を促進する金属であれば、特に限定されず、白金、金、銀、パラジウム、イリジウム、ロジウム、ルテニウム、鉄、コバルト、ニッケル、クロム、タングステン、マンガン、バナジウムあるいは、それらの合金が挙げられる。このような触媒の中では主として白金が用いられる。

【0031】触媒となる金属の粒径は、通常は10～3000オングストロームである。粒径が小さいほど触媒性能は高くなるが、10オングストローム未満のものは、作製が困難であり、3000オングストロームより大きいと十分な触媒性能は、得られない。好ましい触媒金属の粒径は、15～100オングストロームである。触媒の

担持量は、電極が成形された状態で例えば、0.01～10mg/cm²である。触媒の担持量が、0.01mg/cm²未満では、触媒の性能が発揮されず10mg/cm²を超えるとコスト増を引き起こす。より好ましくは、0.1～5.0mg/cm²である。

【0032】導電剤としては、電子導電性物質であれば、いずれのものでも良く例えば、各種金属や炭素材料などが挙げられる。炭素材料としては、例えば、ファーンブラック、チャンネルブラック、およびアセチレンブラック等のカーボンブラック、活性炭、黒鉛等が挙げられ、これらが単独あるいは混合して使用される。撥水剤としては、各種樹脂が用いられるが、撥水性を有する含フッ素樹脂が好ましい。そして、含フッ素樹脂の中でも耐熱性、耐酸化性の優れたものがより好ましい。例えば、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、およびテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体が挙げられる。このようなガス拡散電極として、一般に用いられているのは、E-T-E-K社製の電極である。

【0033】上記のようなガス拡散電極とイオン交換膜の接合体を構成するには、例えば次のような方法が行われる。ガス拡散電極上に、イオン交換膜と類似のものでイオン交換基としてスルホン酸基を含むフッ素系ポリマーをアルコール類と水の混合溶液に溶解したものを、電極の触媒面に一定量塗布し乾燥させる。このようなガス拡散電極を2枚準備して、イオン交換膜を間にはさみ、電極の触媒面をイオン交換膜に向けて、熱プレスにより接合する。この熱プレスの温度はイオン交換膜の種類により異なるが通常100℃以上であり、特に130℃以上がよく行なわれており、150℃以上とすることもある。この時、イオン交換膜内の水分が蒸発し、イオン交換膜の収縮等が生じて均質な接合ができにくい場合がある。更に本発明のイオン交換膜は、120℃以上の高温状態で含水率を低下させると、物性が変わり含水率や電気伝導度、ガス透過係数が変化することもあり、かかる高温状態でも含水率を低下させないような工夫をすることも望ましい。従って、本発明のイオン交換膜の場合、性能を落とさず均質な電極との接合体を得ようとするれば、水分が極度に蒸発してイオン交換膜が乾燥した状態にならないように接合することが好ましい。

【0034】電極との接合時に水分が極度に蒸発しないですむような接合方法としては、種々考えられるが、例えば接合の際に高温・高圧に耐えられる容器内に、ホットプレス温度での飽和水蒸気圧付近の水分を含む気体を封入しておき、その容器内でプレス接合を行なう方法、或いはイオン交換膜と電極の周囲をガスケットや、耐熱性のシートで覆って水蒸気を逃がさないようにした上で熱プレス装置で熱プレスし、そのままの状態を100℃以下に下げた後熱プレス装置から取り出す等の、

水分の蒸発量を少なくする方法、高温の水中で接合する方法あるいはできるだけ低温で接合すること等が考えられる。又電極との接合時に、あらかじめ電極にある適量の水をかけて熱プレス時に水分が散逸しても、イオン交換膜の乾燥が起きないようにすることも効果的である。

【0035】また、上記以外のイオン交換膜と電極との接合体の製作方法としては、「J. Electrochem. Soc. Vol 139, No 2, L28-L30 (1992)」に記載のものがある。これは、まず「ナフィオン（登録商標）」のアルコール類と水の混合溶液に溶解したものに含まれるスルホン酸基を $-SO_3Na$ 型に変換した後、触媒として白金微粒子を担持したカーボン粒子粉末を混合レインク状の溶液を作製し、このレインク状の溶液を、交換基を $-SO_3Na$ 型に変換したイオン交換膜に塗布し、溶媒を除去し、その後イオン交換基を $-SO_3H$ 型にすることにより接合体を形成するものである。このような接合体形成においても本発明を適用することができる。

【0036】以上のような接合体を作成した後、集電体とガス取り入れ口と抜き出し口を設けたグラファイト製あるいは金属製のフランジの間に挿入し、組み立て、一方のガス拡散電極に燃料である水素ガスを、他方のガス拡散電極に酸素を含むガス（酸素あるいは空気）を供給することで燃料電池として作動させる。燃料電池作動温度は、高い方が、電極の触媒活性が上がり、電極過電圧が減少するが、イオン交換膜は、水分がないと機能しないために、水分管理が可能な温度で作動させる。通常は、 $50^{\circ}C \sim 100^{\circ}C$ で作動させる。本発明においては、イオン交換膜の含水率が高いので水分管理も比較的容易となる。

【0037】ガスの供給圧力は、高ければ燃料電池としての出力が高まるので効率的であるが、一方ではイオン交換膜を通じて水素ガスと酸素ガスが混合し爆発する危険もあるので、このような危険のない圧力範囲で作動させるのが好ましい。圧力範囲は、イオン交換膜の厚みにもよるが、 $100 \mu m$ 程度の厚みの場合は、例えば、 $0.5 \sim 1.0 atm$ となる。 $0.5 atm$ 未満の場合は、ガス拡散電極を通じてガスが触媒層に供給されにくいため燃料電池の出力が著しく損なわれ、 $1.0 atm$ を超えると、膜の破損による爆発の危険が高まるため好ましくはない。したがって、 $1 \sim 5 atm$ の範囲が好ましい。

【0038】用いられるガスは、燃料電池として作動する温度に近い温度の飽和水蒸気を含む酸素あるいは空気を酸化剤のガスとして用い、燃料ガスとしてはやはり同様の条件で水蒸気が飽和されたものを用いる。したがって、空気や低圧の酸素を用いると、酸素分圧が低く、燃料電池としての出力が低くなる。しかし本発明においては、燃料電池用イオン交換膜として必要な性能をすべて備えているので、 $1 atm$ 程度の低圧でも、他の燃料電池に比べ大幅に出力を大きくすることができる。

【0039】

【作用】イオン交換膜は、当量重量が小さいほど、電気伝導度が高くなると言われてきたが、実際には、単純にプロトン交換膜型燃料電池に組み込むイオン交換膜の当量重量を小さくすることだけでは、燃料電池の出力性能を大幅に高めることはできなかった。

【0040】本発明がいかなる理由により燃料電池用隔膜として優れているのかはまだ明確ではないが次のように推定している。例えば水素を燃料ガスとして用い、酸素を酸化剤として用いる燃料電池に組み込まれているイオン交換膜内において、水素極側で水素が酸化され水素イオンとなり酸素極側へ移動する際に、水分を3～5分子同伴すると言われている。このため水素極側の水分が不足し、その膜の部分が乾燥するような状態になり電気伝導性が低下しやすと考えられている。これに反してイオン交換膜の含水率や電気伝導度、ガス透過係数を本発明の範囲に限定することにより、イオン膜内での水分拡散がしやすくなり、水素イオンとともに酸素極側へ水分が移動しても、逆拡散によって膜内の水分量が均一に保たれて、膜の水素極側が乾きにくくなるものと推定している。又、電極へのガスの拡散やイオンの移動もしやすくなり電極反応上も有利になることも理由の一つであると考えられる。

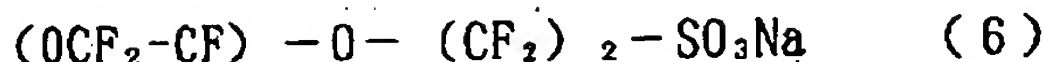
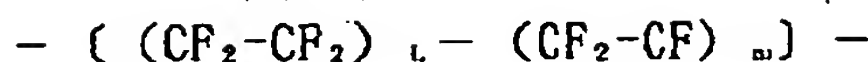
【0041】

【実施例及び比較例】以下、本発明を実施例及び比較例により説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

<サンプルNo. 1～10>次の化学式(6)で示され、当量重量が $1080 g/eq$ で厚み $100 \mu m$ のパールオロスルホン酸ナトリウム型イオン交換膜を準備した。これをイオン交換膜Aとする。

【0042】

【化5】

CF₃

【0043】(式中L/m=6.36 当量重量に見合う値)

エチレングリコール、分子量400のポリエチレングリコール、トリエタノールアミンの各液を膨潤処理液とし、各液を一定温度(130℃、150℃、170℃の各温度)に保持した中に、このイオン交換膜Aを6時間浸漬させた。その後に、このイオン交換膜Aを、0.1mol/l、90℃の水酸化ナトリウム溶液に16時間浸漬することを2度繰り返した後、1mol/l、60℃の硫酸溶液に16時間浸漬し、更に100℃純水中で2時間煮沸した。

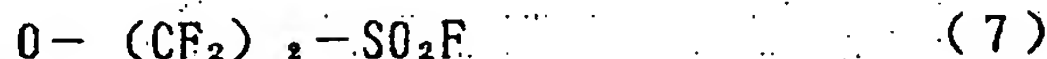
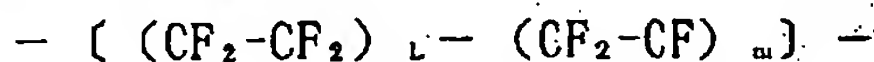
【0044】上記処理の内、エチレングリコールで150℃で処理したもののみ2枚準備し、これらをそれぞれサンプルNo. 1及び3とした。

＜サンプルNo. 11＞前記と同様のイオン交換膜Aを、膨潤処理液には浸漬せずに、1mol/l、60℃の硫酸溶液に16時間浸漬し、更に、100℃の純水中で2時間煮沸した。

【0045】＜サンプルNo. 12＞デュポン社製のナフィオン(登録商標)117を、膨潤処理液には浸漬せずに、1mol/l、60℃の硫酸溶液に16時間浸漬し、更に、100℃の純水中で2時間煮沸した。

＜サンプルNo. 13＞上記の式(6)で示され、当量重量が890g/eqで厚さが100μmのイオン交換膜を、膨潤処理液には浸漬せずに、1mol/l、60℃の硫酸溶液に16時間浸漬し、更に、100℃の純水中で2時間煮沸した。

【0046】＜サンプルNo. 14＞上記の式(6)で示され、当量重量が990g/eqで厚さが100μmのイオン交換膜を、膨潤処理液には浸漬せずに、1mol/l、60℃の硫酸溶液に16時間浸漬し、更に、100℃の純水中で2時間煮沸した。



【0051】(式中L/m=5.02 当量重量に見合う値)

このポリマーを膜状に成形し、5%のジメチルスルフォキシドを添加した30%苛性カリ水溶液にて95℃で2時間加水分解し、その後0.4%水酸化ナトリウム水溶

*＜サンプルNo. 15＞上記の式(6)で示され、当量重量が1000g/eqで厚さが125μmのイオン交換膜を、膨潤処理液には浸漬せずに、1mol/l、60℃の硫酸溶液に16時間浸漬し、更に、100℃の純水中で2時間煮沸した。

【0047】＜サンプルNo. 16~18＞イオン交換膜の厚みが125μmである以外はサンプルNo. 1~10と同様なイオン交換膜を準備した。ジエタノールアミンを膨潤処理液とし、130℃、150℃、170℃に保持した中にこのイオン交換膜を6時間浸漬させた。その後に、これらのイオン交換膜を、0.1mol/l、90℃の水酸化ナトリウム溶液に16時間浸漬することを2度繰り返した後、1mol/l、60℃の硫酸溶液に16時間浸漬し、更に100℃純水中で2時間煮沸した。

【0048】＜サンプル19~21＞上記の式(6)で示され、当量重量が1000g/eqで厚さが125μmのサンプルNo. 15と同様のイオン交換膜を準備した。ジエタノールアミンを膨潤処理液とし、130℃、150℃、170℃に保持した中にこのイオン交換膜を6時間浸漬させた。

【0049】その後に、これらのイオン交換膜を、0.1mol/l、90℃の水酸化ナトリウム溶液に16時間浸漬することを2度繰り返した後、1mol/l、60℃の硫酸溶液に16時間浸漬し、更に100℃純水中で2時間煮沸した。

＜サンプルNo. 22＞2-フルオロスルホニルペルフルオロエチルビニルエーテルとテトラフルオロエチレンを共重合させ下式(7)の構造式を繰り返し単位とするポリマーを得た。

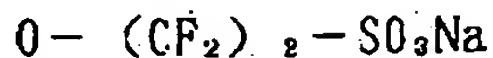
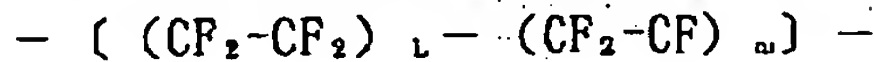
【0050】

【化6】

液中で90℃、1時間平衡処理した。このイオン交換膜を、膨潤処理液には浸漬せずに、1mol/l、60℃の硫酸溶液に16時間浸漬し、更に、100℃の純水中で2時間煮沸した。このイオン交換膜の厚みは125μm、当量重量は780g/eqであった。

15

【0052】＜サンプルNo. 23＞下記の式(8)の構造式を繰り返し単位とする、当量重量が1095g/eqで厚さが125μmのイオン交換膜を準備した。*



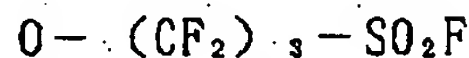
(8)

【0054】(式中L/m=8.17 当量重量に見合う値)

このイオン交換膜を、膨潤処理液には浸漬せずに、1mol/l、60℃の硫酸溶液に16時間浸漬し、更に、100℃の純水中で2時間煮沸した。

＜サンプルNo. 24＞下記の式(9)の構造式をもつモノマーとテトラフルオロエチレンを共重合させ下記の式(10)の構造式を繰り返し単位とするポリマーを得た。

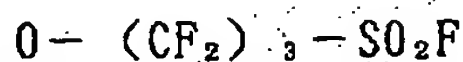
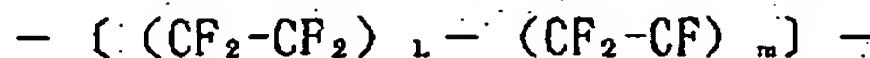
【0055】このポリマーを膜状に成形し、5%のジメ※
(CF₂=CF)



(9)

【0057】

★ ★【化9】



(10)

【0058】(式中L/m=5.72 当量重量に見合う値)

＜サンプルNo. 25～26＞サンプルNo. 24と同様にして得られたイオン交換膜を、ジエタノールアミンの溶液を膨潤処理液とし、130℃及び150℃の各温度に保持し、6時間浸漬させた。

【0059】その後、このイオン交換膜を、0.1mol/l、90℃の水酸化ナトリウム溶液に16時間浸漬することを2度繰り返した後、1mol/l、60℃の硫酸溶液に16時間浸漬し、更に100℃純水中で2時間煮沸した。このようにして得られた各イオン交換膜のサンプルを、一晚、室温で純水中に浸漬した後、以下に示した方法により、含水率、電気伝導度、酸素ガス透過係数、水素ガス透過係数、当量重量を測定した。

【0060】(イオン交換膜の電気伝導性) Mark W. Verbrugge, Robert F. Hill等(J. Electrochem. Soc., Vol. 137, NO. 12, December 1990)の方法に示されるものと類似の測定セルを用いて検討した。即ち、白金電極を備えた2つの単セルに、酸型のイオン交換膜をはさみ、単セル内には32%硫酸溶液を満たした。イオン交換膜の両側にはルギン管を設け参照電極と液絡した。あらかじめ電流を

※チルスルフォキシドを添加した30%苛性カリ水溶液にて95℃で2時間加水分解し、その後0.4%水酸化ナトリウム水溶液中で90℃、1時間平衡処理した。このイオン交換膜を、膨潤処理液には浸漬せずに、1mol/l、60℃の硫酸溶液に16時間浸漬し、更に、100℃の純水中で2時間煮沸した。このイオン交換膜の厚みは125μm、当量重量は900g/eqであった。

【0056】

【化8】

流していない状態での膜の両側の電圧差を測定した。その後、40mA/cm²、60mA/cm²、80mA/cm²の3つの条件で直流電流を引加し、イオン交換膜の両側の電位を参照電極により測定し、先に求めた電流を流していない時の電圧を差引きイオン交換膜の電圧降下とし、下記式(3)により電気伝導度を算出した。この3点の平均値をサンプルの電気伝導度とした。

【0061】

【数1】

$$\frac{L \times I}{S \times V} = C \quad (3)$$

【0062】C: 電気伝導度 (Ω⁻¹・cm⁻¹)

L: イオン交換膜の厚み (cm)

S: イオン交換膜の通電面積 (cm²)

I: 電流 (アンペア)

V: イオン交換膜の電圧降下 (ボルト)

(イオン交換膜の含水率) 酸型のイオン交換膜を一晚純水中に室温で浸漬した後、膜の表面の水分を拭き取り、重量を測定する。その後その膜を真空下で100℃で5時間乾燥させ、吸湿しないように重量を測定し下記式(4)より含水率を求めた。

【0063】

* * 【数2】

$$\frac{(W_a - W_b)}{W_b} \times 100 = W \quad (4)$$

【0064】（ガス透過係数）測定方法としては公知の測定手法として、例えばTatsuo Sakai, Hiroyasu Takenaka等(J. Electrochem. Soc., Vol. 132, NO. 6, June 1985)の方法等がある。本発明の場合も前記手法に準拠して測定した。ガス透過率測定装置として、YANACO GTR-10XEを用い、40℃において、含水状態の膜を装置にセットし、40℃飽和湿度に保った酸素または水素※10

※を膜の片側に一定圧力で送りつつ、もう一方の側を真空に引いて、イオン交換膜を透過するガスの量をガスクロマトグラフィーにより測定し、下記式（5）にしたがって求めた。

【0065】

【数3】

$$\frac{q \times k_s \times L}{(P_1 - P_2) \times A \times t} = K \quad (5)$$

【0066】q：ガス透過量（cc）

k_s：セル定数（上記測定装置においては1.6を使用）

L：イオン交換膜の厚み（cm）

P₁：供給測定ガス分圧（cmHg）

P₂：ガス吸引側圧力（cmHg）

A：ガス透過面積（cm²）

t：ガス透過時間（sec）

K：ガス透過係数（cc・cm/（cm²・sec・cmHg））

（当量重量）重合体にイオン交換基を導入して、交換基を-SO₃H型とした上で、150℃にて16時間以上真空乾燥した後、更に、五酸化リンを入れたデシケータ中において室温で3日以上、重量減少がなくなるまで完全に乾燥する。この時点で重合体の重量を測定しその測定値をW₁（g）とする。次にこの状態の重合体を3規定水酸化セシウム水溶液とメタノールとを体積比で1：1に混合した溶液中に入れて、6.0℃で16時間以上保

20

持し完全なセシウム型とする。その後、90℃の脱イオン水にて2時間、洗浄と液更新とを5回以上繰り返し、重合体中のドナン塩を完全に除去する。その後、この重合体を150℃にて16時間以上真空乾燥し、更に五酸化リンを入れたデシケータ中において室温で3日以上、重量減少がなくなるまで完全に乾燥する。この時点で重合体の重量を測定し、その測定値をW₂（g）とする。以上のようにして測定された重合体の前記測定値W₁、W₂に基づき、下記式により、当量重量（g/eq）を算出する。

【0067】

$$\text{当量重量} = 131.9 \times W_1 / (W_2 - W_1)$$

以上の結果の一覧を下記の表1に示す。また、これらの結果について、含水率と電気伝導度との関係をグラフに示したものを図1に、含水率とガス透過係数との関係をグラフに示したものを図2に示す。

【0068】

【表1】

No	x	当量重量 g/eq	処理液	温度 ℃	含水率 %	電気伝導度 $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	酸素透過係数 $\text{cc}\cdot\text{cm}/(\text{cm}^2\cdot\text{sec}\cdot\text{cmHg})$	水素透過係数 $\text{cc}\cdot\text{cm}/(\text{cm}^2\cdot\text{sec}\cdot\text{cmHg})$
1	1	1080	エチレン グリコール	150℃	147	0.24	8.5×10^{-9}	14.2×10^{-9}
2				130℃	125	0.25	8.5×10^{-9}	13.9×10^{-9}
3				150℃	178	0.25	8.4×10^{-9}	17.5×10^{-9}
4				170℃	273	0.29	11.5×10^{-9}	25.4×10^{-9}
5			ポリエチレン グリコール	130℃	60	0.17	6.2×10^{-9}	11.3×10^{-9}
6				150℃	70	0.17	6.5×10^{-9}	12.9×10^{-9}
7				170℃	70	0.20	6.8×10^{-9}	11.8×10^{-9}
8			トリエタノール アミン	130℃	107	0.20	7.5×10^{-9}	12.7×10^{-9}
9				150℃	149	0.23	8.8×10^{-9}	14.9×10^{-9}
10				170℃	192	0.26	9.4×10^{-9}	18.4×10^{-9}
11	0	1080	膨潤処理なし		36	0.10	4.7×10^{-9}	8.6×10^{-9}
12		770/117 1100			38	0.11	5.3×10^{-9}	10.0×10^{-9}
13		890			81	0.20	7.3×10^{-9}	16.4×10^{-9}
14		990			45	0.13	5.0×10^{-9}	12.2×10^{-9}
15		1000			43	0.12	5.2×10^{-9}	13.1×10^{-9}
16	0	1080	ジエタノール アミン	130℃	80	0.21	8.1×10^{-9}	15.4×10^{-9}
17				150℃	125	0.23	8.4×10^{-9}	16.1×10^{-9}
18				170℃	188	0.23	8.7×10^{-9}	18.0×10^{-9}
19	0	1000	ジエタノール アミン	130℃	159	0.21	9.2×10^{-9}	16.4×10^{-9}
20				150℃	211	0.23	8.9×10^{-9}	18.5×10^{-9}
21				170℃	340	イオン交換膜強度弱く測定不能		
22	0	780	膨潤処理なし		69	0.14	5.6×10^{-9}	12.8×10^{-9}
23		1095			27	0.10	4.1×10^{-9}	8.5×10^{-9}
24		900			57	0.17	6.3×10^{-9}	11.3×10^{-9}
25		900	ジエタノール アミン	130℃	121	0.20	7.1×10^{-9}	13.8×10^{-9}
26				150℃	163	0.21	7.3×10^{-9}	14.9×10^{-9}

【0069】表1において、各物性が本発明の範囲から外れるものに下線を施した。これによりサンプルNo. 1~3、5~10、13~20、25、26が本発明の実施例に相当し、サンプルNo. 4、11、12、21~24は比較例に相当することがわかる。次に本発明の実施例に相当するサンプルNo. 1、13、15、20及び25と、比較例に相当するサンプルNo. 11、12及び22について、各イオン交換膜（大きさ：直径6cmの円形）が組み込まれた各燃料電池を、以下のようにして作製した。

【0070】電極としてE-TEK社製のガス拡散電極（触媒白金量0.38mg/cm²）直径3.6cmのものを各イオン交換膜について2枚ずつ準備し、この各々のガス拡散電極の触媒担持面に、ナフィオン（登録商標）の5重量%溶液を筆で塗布し、60℃で1時間乾燥させた。この時、乾燥後においてイオン交換樹脂が0.65mg/cm²となるよう塗布重量を選定した。

【0071】このガス拡散電極を前記各イオン交換膜の両側に配し、その外側から、直径3.6cmの円形の開口を有し、厚さが1mmのポリテトラフルオロエチレン

樹脂ガスケット2枚で、各々のガス拡散電極が各ガスケットの開口にはまるように両側からはさんだ。また、各ガス拡散電極のイオン交換膜側と反対側の面を、東レ・デュポン社製の0.05mmのカプトン（登録商標）フィルムを用いて覆い水蒸気が漏れないようにした。このような組合せ体を、熱プレス装置に組み込み、サンプルNo. 1、11、12、13、15、20及び25について、140℃、60kg/cm²の条件で90秒間プレスした後、そのままの状態ですばやく温度を30℃まで下げてから、プレス装置より外した。

【0072】このようにして形成された、イオン交換膜—電極接合体を2個の給電体と、ガスの取り入れ口及びガス抜き出し口、チタンメッシュの集電体を備えた、チタン製フランジの間に装着して燃料電池本体を構成した。これらの燃料電池を外部負荷に接続し、一方に55℃の水蒸気で飽和された水素ガス、もう一方に55℃の水蒸気で飽和された酸素ガスをガス取り入れ口から供給し、燃料電池本体を約55℃、1atmに保ち、外部回路の抵抗値を変えて電流密度の変化による出力電圧の変化を測定した。その結果をグラフで表したものを図3に

示す。

【0073】次に本発明の実施例に相当するサンプルNo. 15と比較例に相当するサンプルNo. 22を準備した。電極としてE-T E K社製のガス拡散電極（触媒白金量 0.38 mg/cm^2 、大きさ： $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ ）直径 3.6 cm のものを各イオン交換膜に対して2枚ずつ準備し、この各々のガス拡散電極の触媒担持面に、ナフィオン（登録商標）の5重量%溶液を筆で塗布し、 60°C で1時間乾燥させた。この時、乾燥後においてイオン交換樹脂が 0.65 mg/cm^2 となるよう塗布重量を選定した。

【0074】このガス拡散電極を前記各イオン交換膜の両側に配し、その外側から、 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ の大きさの開口を有し、厚さが 1 mm のポリテトラフルオロエチレン樹脂ガスケット2枚で、各々のガス拡散電極が各ガスケットの開口にはまるように両側からはさんだ。また、各ガス拡散電極のイオン交換膜側と反対側の面を、東レ・デュボン社製の 0.05 mm のカプトン（登録商標）フィルムを用いて覆い水蒸気が漏れないようにした。このような組合せ体を、熱プレス装置に組み込み、 145°C 、 65 kg/cm^2 の条件で90秒間プレスした後、そのままの状態ですばやく温度を 30°C まで下げてから、プレス装置より外した。

【0075】次に、サンプルNo. 15、22のイオン交換膜-電極接合体を、ガス取入れ口及び抜き出し口を備え、内部にガスの分配と集電体の機能を有する溝を設けた、グラファイト製フランジの間に装着して燃料電池本体を構成した。これらの燃料電池を外部負荷に接続し、一方に 65°C の水蒸気で飽和された水素ガス、もう一方に 60°C の水蒸気で飽和された空気をガス取り入れ口から供給し、燃料電池本体を約 55°C 、 1 atm に保ち、外部回路の抵抗値を変えて電流密度の変化による出

力電圧の変化を測定した。その結果をグラフで表したものを図4に示す。

【0076】図3、4のグラフからわかるように、本発明の実施例に相当するサンプルNo. 1、13、15、20、25のイオン交換膜が組み込まれた燃料電池は、比較例に相当するサンプルNo. 11、12、22のイオン交換膜が組み込まれた燃料電池に比べて、出力性能に優れたものであり、特に、出力電流の向上に大きな効果があることが分かる。

【0077】

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明によれば、固体高分子電解質且つ隔膜としてプロトン交換膜型燃料電池を構成するイオン交換膜において、その分子構造を特定するとともに、電気伝導度、ガス透過係数、及び含水率を適切な範囲内に限定することにより、隔膜としての特性に優れながら、電解質としての性能も損なわないイオン交換膜と、それを用いた高性能な燃料電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

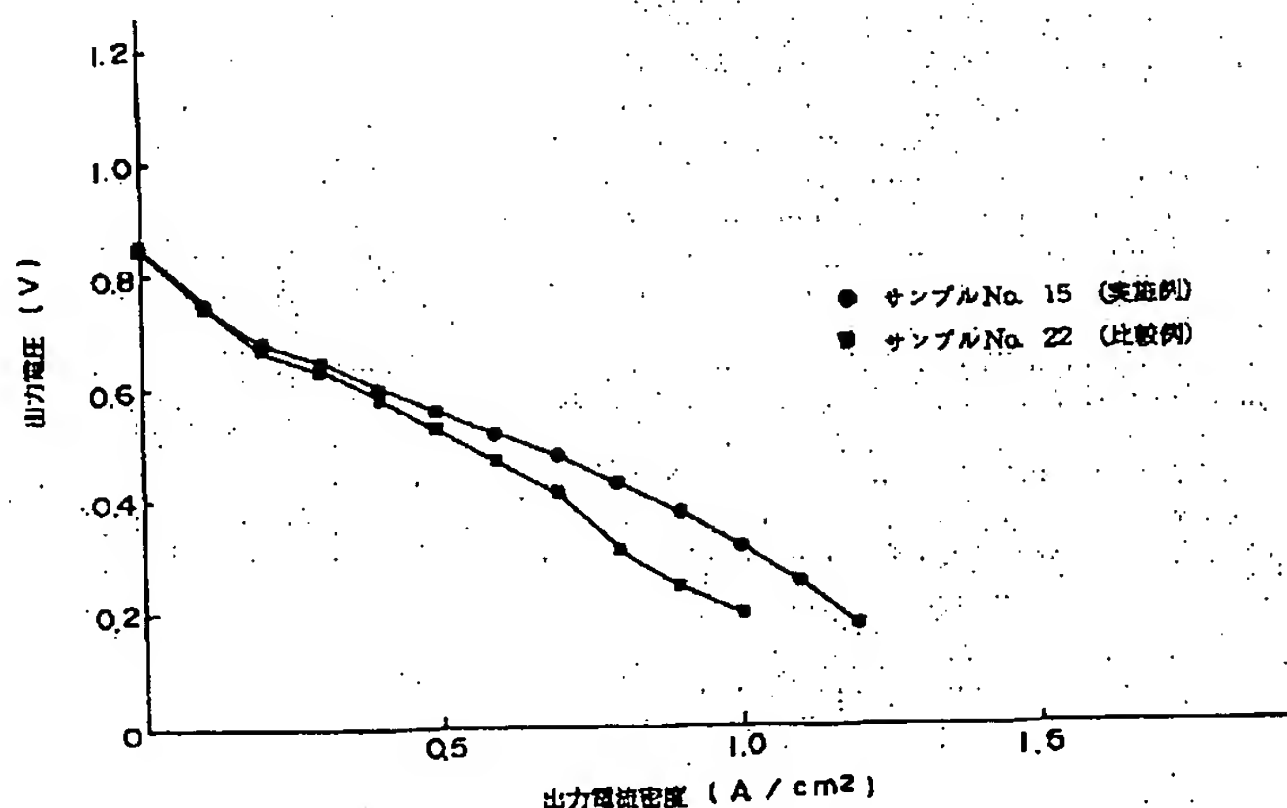
【図1】表1に示された結果の内、含水率と電気伝導度の関係を示したグラフである。

【図2】表1に示された結果の内、含水率とガス透過係数との関係を示したグラフである。

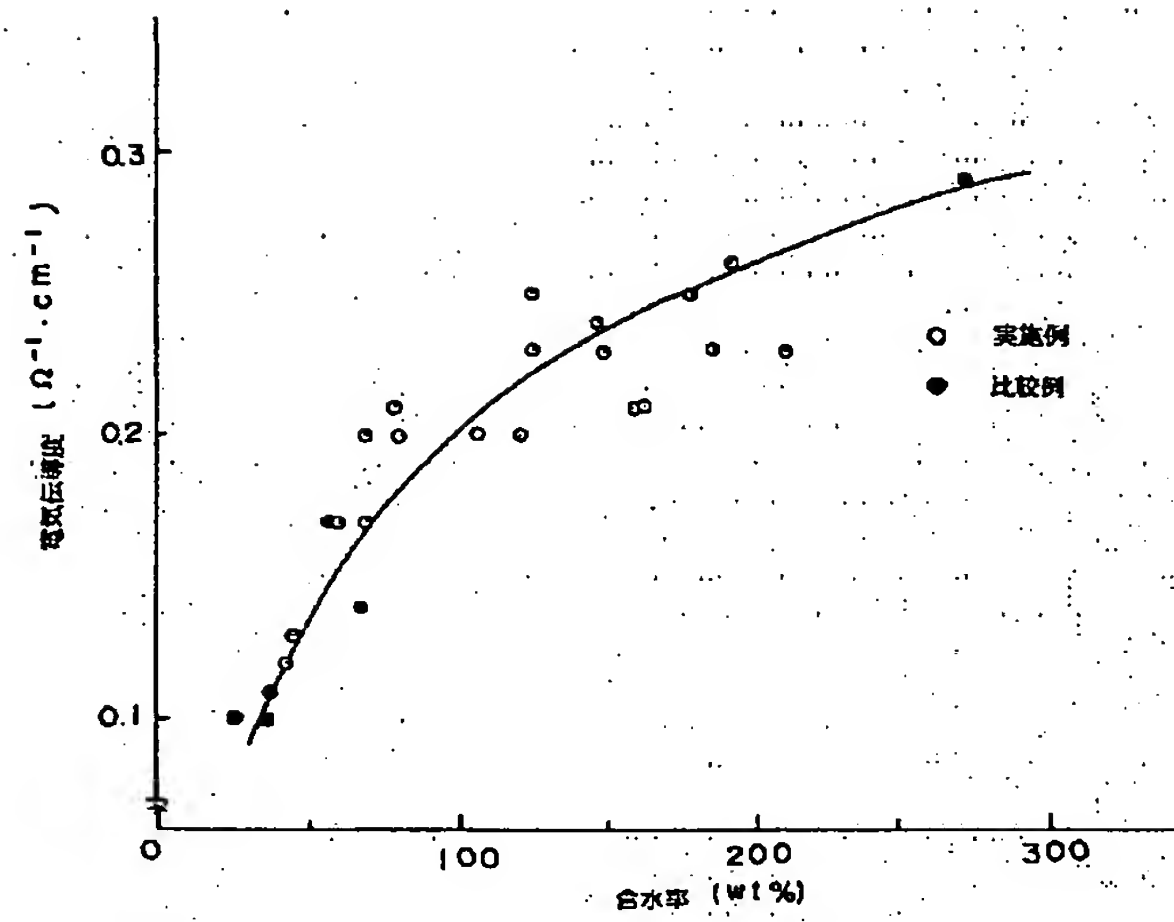
【図3】本発明の実施例と比較例に相当するイオン交換膜が組み込まれた燃料電池を用い、 1 atm で酸素と水素を供給した時の出力特性を調べた結果を示すグラフである。

【図4】本発明の実施例と比較例に相当するイオン交換膜が組み込まれた燃料電池を用い、 1 atm で空気と水素を供給した時の出力特性を調べた結果を示すグラフである。

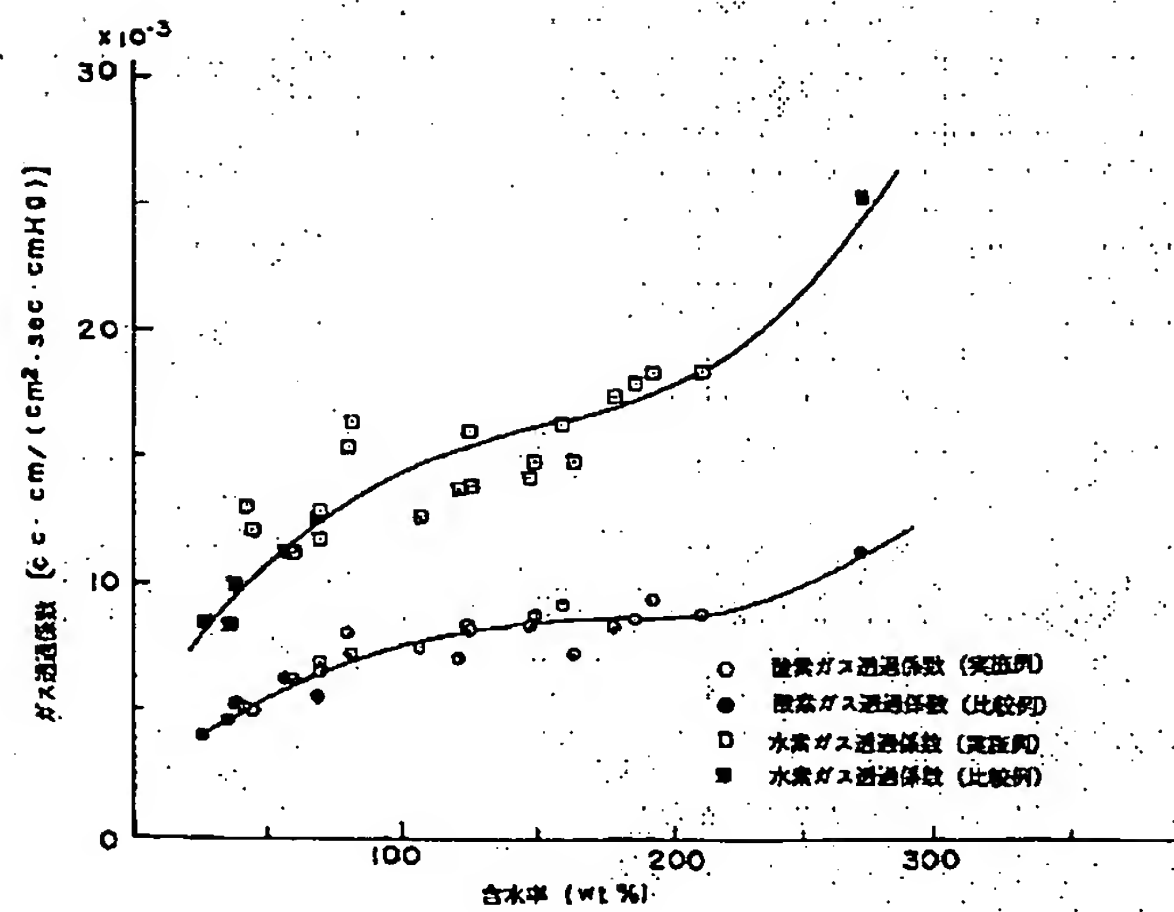
【図4】



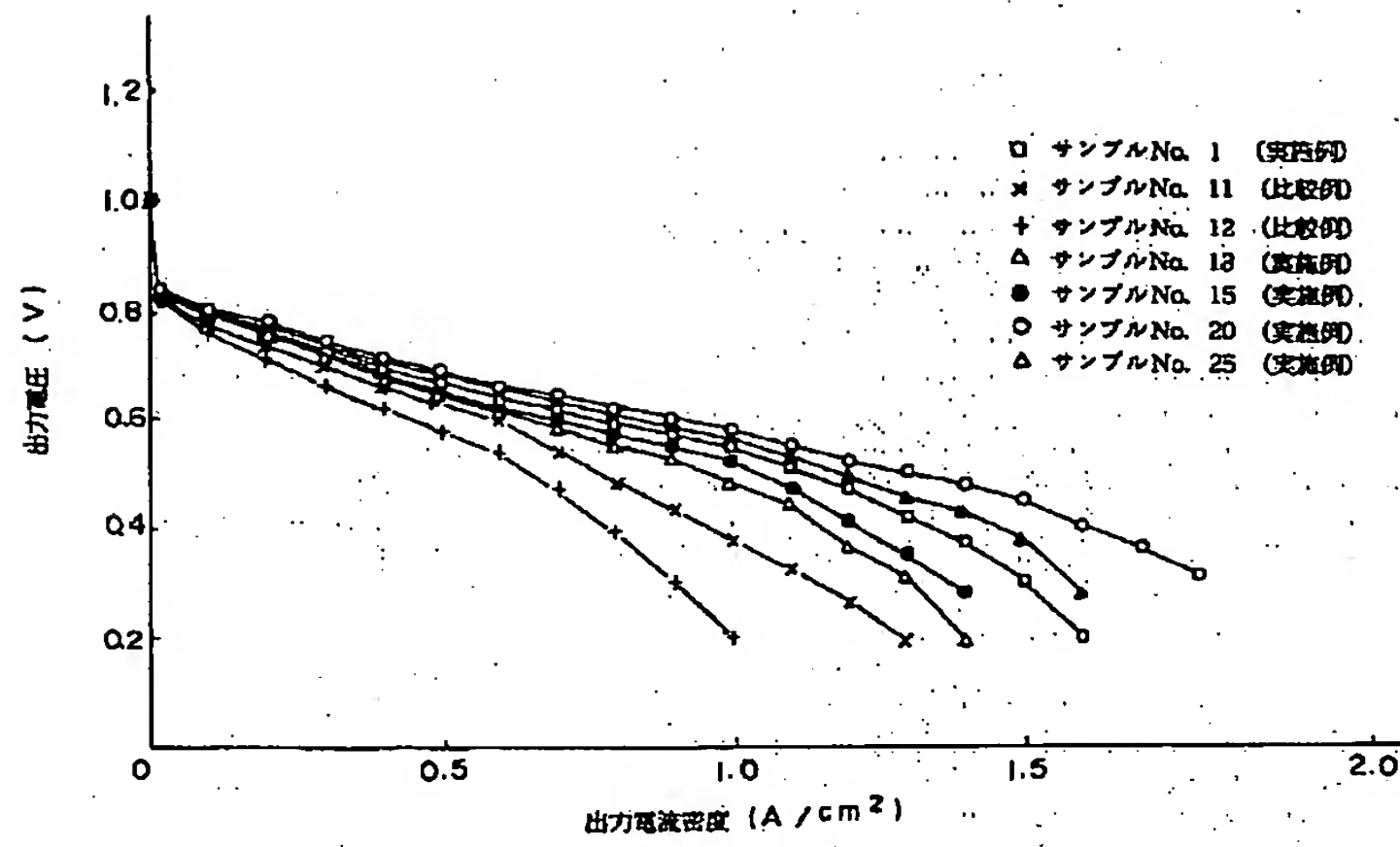
【図1】



【図2】



【図3】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.